



Search result: 1 of 1

(WO/1997/000928) ALKALINE TREATMENT METHOD FOR REFINING USED OILS

Biblio. Data Description Claims National Phase Notices Documents

Latest published bibliographic data

Publication No.: WO/1997/000928
 Publication Date: 09.01.1997

International Application No. PCT/FR1996/000974
 International Filing Date: 21.06.1996

Int. Class.⁸: C10M 175/00, C10M 175/02.

Applicant: CHAVET, Bernard.

Inventor: CHAVET, Bernard.

Priority Data: 95/07484 22.06.1995 FR

Title: (EN) ALKALINE TREATMENT METHOD FOR REFINING USED OILS
 (FR) PROCEDE DE RAFFINAGE D'HUILES USAGEES PAR TRAITEMENT ALCALIN

Abstract: (EN) An alkaline treatment method for refining used oils, wherein (a) the used oils are distilled; (b) the resulting distillate is treated with an alkaline agent in the presence of a solvent selected from water, a monoalcohol, a polyalcohol and a mixture of said alcohols, said alkaline agent being present in a percentage by weight, based on the weight of the distillate, equal to the product F x (IA + IS), where F is a multiplier between 2 and 50 and IA and IS are the acid value and the saponification value respectively of said distillate, at a temperature of around 80-330 °C for 2-200 minutes; (c) the reaction medium is washed with water then decanted to recover the oily phase; and (d) said oily phase is distilled. The method is useful for producing refined oils having excellent properties in that they are odourless and nearly colourless and in that they have a very low chlorine, phosphorus and silicon content.

(FR) Ce procédé comprend les étapes consistant: a) à procéder à une distillation desdites huiles usagées, b) à traiter le distillat résultant avec un agent alcalin et en présence d'un solvant choisi parmi l'eau, un monoalcool, un polyalcool et un mélange de ces alcools, ledit agent alcalin étant présent en une proportion, en pourcentage en poids par rapport au poids du distillat, égale au produit F x (IA+IS), F étant un facteur multiplicateur compris entre 2 et 50, IA et IS étant respectivement l'indice d'acide et l'indice de saponification dudit distillat, ledit traitement étant effectué à une température d'environ 80 à 330 °C pendant un temps d'environ 2 à 200 mn, c) à laver à l'eau le milieu réactionnel puis à laisser décanter pour récupérer la phase huileuse, et d) à procéder à la distillation de ladite phase huileuse. Ce procédé permet d'obtenir des huiles raffinées présentant d'excellentes propriétés et en particulier une absence d'odeur, une faible coloration et de très faibles teneurs en chlore, phosphore et silicium.

Designated States: CA, NO, US, AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE.

FOR

09/753,943

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10M 175/00 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 97/00928 (43) Date de publication internationale: 9 janvier 1997 (09.01.97) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00974 (22) Date de dépôt international: 21 juin 1996 (21.06.96) | | (81) Etats désignés: CA, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i> | |
| (30) Données relatives à la priorité: 95/07484 22 juin 1995 (22.06.95) FR | | | |
| (71)/(72) Déposant et inventeur: CHAVET, Bernard [FR/FR]; Le Hennetot, F-27210 Beuzeville (FR). | | | |
| (74) Mandataire: STALLA-BOURDILLON, Bernard; Nony & Associés, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR). | | | |

(54) Title: **ALKALINE TREATMENT METHOD FOR REFINING USED OILS**

(54) Titre: **PROCEDE DE RAFFINAGE D'HUILES USAGEES PAR TRAITEMENT ALCALIN**

(57) Abstract

An alkaline treatment method for refining used oils, wherein (a) the used oils are distilled; (b) the resulting distillate is treated with an alkaline agent in the presence of a solvent selected from water, a monoalcohol, a polyalcohol and a mixture of said alcohols, said alkaline agent being present in a percentage by weight, based on the weight of the distillate, equal to the product $F \times (IA + IS)$, where F is a multiplier between 2 and 50 and IA and IS are the acid value and the saponification value respectively of said distillate, at a temperature of around 80-330 °C for 2-200 minutes; (c) the reaction medium is washed with water then decanted to recover the oily phase; and (d) said oily phase is distilled. The method is useful for producing refined oils having excellent properties in that they are odourless and nearly colourless and in that they have a very low chlorine, phosphorus and silicon content.

(57) Abrégé

Ce procédé comprend les étapes consistant: a) à procéder à une distillation desdites huiles usagées, b) à traiter le distillat résultant avec un agent alcalin et en présence d'un solvant choisi parmi l'eau, un monoalcool, un polyalcool et un mélange de ces alcools, ledit agent alcalin étant présent en une proportion, en pourcentage en poids par rapport au poids du distillat, égale au produit $F \times (IA+IS)$, F étant un facteur multiplicateur compris entre 2 et 50, IA et IS étant respectivement l'indice d'acide et l'indice de saponification dudit distillat, ledit traitement étant effectué à une température d'environ 80 à 330 °C pendant un temps d'environ 2 à 200 mn, c) à laver à l'eau le milieu réactionnel puis à laisser décanter pour récupérer la phase huileuse, et d) à procéder à la distillation de ladite phase huileuse. Ce procédé permet d'obtenir des huiles raffinées présentant d'excellentes propriétés et en particulier une absence d'odeur, une faible coloration et de très faibles teneurs en chlore, phosphore et silicium.

Procédé de raffinage d'huiles usagées par traitement alcalin.

La présente invention concerne un procédé de raffinage d'huiles usagées permettant d'obtenir des huiles raffinées réutilisables notamment comme huile de base, 5 comme combustible, ou dans une raffinerie de pétrole.

Selon la présente demande, on entend par l'expression huiles usagées une huile ou un mélange d'huiles en proportions variables, d'origines diverses provenant notamment d'applications industrielles.

10 Comme ceci est bien connu, les huiles destinées à des usages industriels ou pour moteurs renferment divers additifs destinés à leur conférer les propriétés spécifiques requises pour les applications envisagées. Ces additifs sont soit organiques (additifs dits "sans cendres") soit organométalliques. Dans tous les cas ils se caractérisent, outre leur fonction spécifique (telle que anti-corrosion, anti-usure, anti-oxydant, dispersant...) par une très bonne solubilité dans les huiles de base (hydrocarbures ayant des points d'ébullition 15 supérieurs à 350°C), une stabilité thermique aussi élevée que possible et enfin une volatilité aussi faible que possible.

Les huiles après usage ou huiles usagées contiennent en tant qu'impuretés de 20 tels additifs, soit intacts, soit sous forme de produits de décomposition ainsi que des sédiments (particules d'usure des pièces métalliques en mouvement, poussières de l'air, carbone, etc.) et des hydrocarbures non présents dans les huiles d'origine et qui sont indésirables. Il s'agit de fractions d'essence et de gasoil, de produits d'oxydation (tels que 25 des acides organiques) et de produits de pyrolyse. La présence de ces différentes impuretés rend particulièrement difficile le raffinage des huiles usagées.

D'une manière générale, les huiles usagées industrielles telles que définies ci-dessus présentent les caractéristiques données dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

| | |
|---|------------------|
| Teneur en chlore (mg/kg) | 150-2000 |
| Teneur en phosphore (mg/kg) | 300-1300 |
| Teneur en silicium (mg/kg) | 8-80 |
| Couleur (ASTM D 1500) | > 8 |
| Odeur (mesure sensorielle) | Forte-très forte |
| Teneur en eau (% en poids) | 0,2-12 |
| Sédiments (% en poids) | 0,1-0,5 |
| Viscosité à 40°C (mm ² /s) | 35-140 |
| Indice d'acide (IA ; mgKOH/g) | 0,9-4,5 |
| Indice de saponification (IS ; mgKOH/g) | 4-17 |

Dans le tableau I ci-dessus, les teneurs en phosphore et silicium ont été
 5 mesurées par plasma, les teneurs en chlore soit par fluorescence X (au dessus de 50 mg/kg) soit par coulométrie (au dessous de 50 mg/kg), l'indice d'acide a été déterminé selon la norme française NFT 60112, la viscosité a été mesurée à 40°C selon la méthode NFT 60100, la couleur a été mesurée selon la méthode ASTM D 1500, l'odeur a été mesurée de façon sensorielle par l'expérimentateur et l'indice de saponification a été mesuré
 10 par potentiométrie.

Dans le but de séparer les principaux contaminants des huiles usagées, et d'en améliorer la couleur et l'odeur, plusieurs procédés de traitement par séparation physique et/ou chimique ainsi que des procédés de raffinage ont été développés, ceci dans le but de les régénérer et de les réutiliser comme huile de base, comme combustible, ou dans une
 15 raffinerie de pétrole.

Lorsque celles-ci sont destinées à servir d'huiles de base elles doivent présenter une très faible coloration (au moins inférieure à 4 en mesure selon la norme ASTM D 1500).

Quand elles sont destinées à servir de combustible, par exemple dans les
 20 systèmes de chauffage industriel, elles doivent être exemptes d'odeur et présenter une faible acidité (à savoir un indice d'acide IA inférieur à environ 0,2 mgKOH/g) ainsi qu'une faible teneur en chlore, source de polluants de combustion.

Enfin, lorsqu'elles sont destinées à être traitées dans une raffinerie de pétrole (cracking catalytique ou hydrogénéation) elles doivent présenter un taux très réduit en phosphore, chlore et silicium afin d'éviter la destruction des catalyseurs (à savoir de préférence une teneur en phosphore inférieure à 5 mg/kg, une teneur en chlore inférieure à 5 mg/kg et une teneur en silicium inférieure à 5 mg/kg).

Parmi les procédés connus de traitement préalable des huiles usagées par séparation physique, on peut citer la distillation sous vide, la précipitation à l'aide d'un solvant tel que le propane (ou "désasphaltage") ou l'ultrafiltration. Ces procédés ont une efficacité certaine pour séparer les sédiments et dans une certaine mesure, démétalliser ou clarifier les huiles usagées. De telles méthodes physiques de prétraitement ne permettent pas toutefois de séparer toutes les impuretés présentes dans les huiles usagées. Ainsi par exemple, après distillation, les huiles obtenues ont encore une très forte odeur, une acidité notable et renferment des quantités non négligeables de composés volatils, du chlore, du phosphore et du silicium.

Parmi les procédés connus de traitement préalable par séparation chimique, on peut en particulier citer ceux mettant en œuvre un agent alcalin. Toutefois, ces procédés dont la plupart ont pour objet de faciliter la coagulation des sédiments puis leur séparation, visent essentiellement à améliorer la tenue des équipements (de distillation, et d'échangeurs en réduisant leur encrassement). Ici encore, on obtient des huiles tout à fait improches à une utilisation comme huile de base pour formuler des lubrifiants neufs. Ainsi par exemple, les traitements alcalins appliqués aux huiles usagées avant leur distillation sous vide, s'ils réduisent effectivement l'odeur et l'acidité des huiles résultantes, n'éliminent toutefois pas de façon quantitative les contaminants indésirables tels que le chlore compte tenu des conditions dans lesquelles les agents alcalins sont employés.

A partir des huiles usagées ainsi prétraitées, on peut les raffiner selon divers procédés notamment par hydrogénéation catalytique à pression élevée, ou par traitement à l'acide sulfurique concentré, par traitement par une terre activée ou encore par l'association de ces deux derniers traitements et dans certains cas par une distillation après l'un de ces traitements.

L'hydrogénéation catalytique à pression élevée ne peut toutefois être utilisée sans soulever des problèmes de désactivation du catalyseur si les huiles soumises à ce type de traitement ne sont pas rigoureusement exemptes de contaminants tels que le phosphore, le

chlore et le silicium. Les procédés de traitement à base d'acide sulfurique/terre activée engendrent la production de boues acides et de terres usagées qu'il est difficile de résorber.

Les procédés connus de raffinage d'huiles usagées présentent donc des insuffisances de performances ou des difficultés d'élimination des sous-produits. Il existait donc un besoin certain pour la mise au point d'un procédé permettant d'obtenir, de façon simple et économique, à partir d'huiles usagées, des huiles raffinées présentant toutes les qualités et propriétés requises.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de raffinage d'huiles usagées permettant d'obtenir des huiles raffinées susceptibles de répondre aux différents critères de qualité et de pureté exposés ci-dessus, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend une suite déterminée d'étapes consistant :

- a) à procéder à une distillation desdites huiles usagées,
- b) à traiter le distillat résultant avec un agent alcalin et en présence d'un solvant choisi parmi l'eau, un monoalcool, un polyalcool et un mélange de ces alcools, ledit agent alcalin étant présent en une proportion, en pourcentage en poids par rapport au poids du distillat, égale au produit $F \times (IA+IS)$, F étant un facteur multiplicateur compris entre 2 et 50, IA et IS étant respectivement l'indice d'acide et l'indice de saponification du distillat, ledit traitement étant effectué à une température d'environ 80 à 330°C et pendant un temps d'environ 2 à 200 mn,
- c) à laver à l'eau le milieu réactionnel puis à laisser décanter pour récupérer la phase huileuse, et
- d) à procéder à la distillation de ladite phase huileuse.

Le procédé selon l'invention présente notamment l'avantage d'être très souple dans la mesure où il peut être adapté, en ce qui concerne ses caractéristiques, à la qualité requise des produits finis. En particulier, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre à la suite de l'un ou des procédés de traitement préalable, physique et/ou chimique, et/ou en amont de l'un ou des procédés de raffinage, tels que ceux mentionnés ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé selon la présente invention, l'étape (a) de distillation est tout d'abord effectuée sous pression atmosphérique, à une température d'environ 130 à 180°C, pour éliminer l'eau et récupérer une fraction d'essences. On poursuit ensuite la distillation, sous une pression d'environ 650 à 12000 Pa et à une température d'environ 240 à 345°C, pour récupérer une faible fraction de gasoil puis une

fraction importante, supérieure à 60 % de l'huile usagée de départ. Bien que l'ensemble du distillat puisse être soumis à l'étape ultérieure, on utilise de préférence, selon l'invention, la seule fraction importante du distillat.

5 Cette étape de distillation préalable est particulièrement importante car elle permet d'éliminer la quasi totalité des goûtrons.

L'agent alcalin utilisé dans l'étape (b) du procédé est soit de la soude soit de la potasse mais jamais un mélange de soude et de potasse. De préférence, on utilise, selon l'invention, de la potasse. Etant donné la proportion d'agent alcalin ajouté indiquée ci-dessus, le pH du milieu réactionnel (distillat + solution d'agent alcalin) est supérieur à 8 et 10 de préférence compris entre 9,5 et 13.

Lorsque le solvant utilisé dans l'étape (b) du procédé est l'eau, la concentration de l'agent alcalin en solution aqueuse est de préférence comprise entre 50 et 96 % en poids par rapport au poids de la solution aqueuse. D'une manière avantageuse, la solution aqueuse d'agent alcalin est sous la forme de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3).

15 La solution aqueuse d'agent alcalin est préparée au préalable et est ensuite ajoutée sous agitation continue au distillat résultant de l'étape (a). Elle peut être "solide" à la température ambiante, comme ceci est notamment le cas de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3) dont l'emploi constitue un mode de réalisation particulièrement préféré. Dans ce cas, la solution "solide" devient fluide à la température réactionnelle.

20 Lorsque le solvant utilisé à l'étape (b) est un monoalcool, un polyalcool ou un mélange de ceux-ci, la solution alcoolique utilisée est de préférence telle que le rapport molaire dudit solvant audit agent alcalin est compris entre 2 et 20, et plus particulièrement entre 2,5 et 5.

25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise une quantité d'alcool ou d'un mélange d'alcool suffisante pour assurer dans le milieu réactionnel une concentration en agent alcalin proche de la saturation.

Le monoalcool ou le polyalcool contient de préférence de 2 à 8 atomes de carbone, et plus particulièrement de 2 à 5 atomes de carbone.

5 Parmi les monoalcools préférés selon l'invention, on peut citer l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le sec-butanol, le tert-butanol, l'isobutanol, les pentanols, les hexanols et les octanols. Parmi les polyalcools préférés selon l'invention, on peut citer l'éthylèneglycol, le di- et le tri-éthylèneglycol. On préfère, selon l'invention, utiliser des alcools présentant un point d'ébullition inférieur au point initial d'ébullition du distillat et/ou ayant une grande solubilité dans l'eau car leur élimination ultérieure par distillation ou lavage à l'eau est plus facile.

10 Le milieu réactionnel est de préférence préparé soit par mise en solution de l'agent alcalin dans l'alcool, puis introduction dans le distillat, soit par mélange à chaud du distillat et de l'alcool puis addition de l'agent alcalin sous forme de pastilles solides.

15 Selon un mode particulier de réalisation de l'étape (b) du procédé selon l'invention, lorsqu'on utilise comme solvant un alcool ou un mélange d'alcools, le traitement du distillat avec l'agent alcalin s'effectue au reflux de l'alcool ou du mélange d'alcools à condition toutefois qu'il n'y ait pas de risque de perte par évaporation.

20 Selon un autre mode particulier de réalisation de l'étape (b) du procédé selon l'invention, lorsque l'on opère à température élevée, et en particulier lorsque le solvant comprend un alcool à point d'ébullition inférieur à la température de réaction choisie, le traitement du distillat avec l'agent alcalin s'effectue sous une pression d'environ 10^5 à 50×10^5 Pa, de préférence sous une pression de 10^5 à 25×10^5 Pa, afin d'éviter les pertes par évaporation.

25 Après la fin du traitement alcalin, on effectue au moins un lavage du milieu réactionnel à l'aide de 1 à 15 % environ d'eau à une température comprise entre la température ambiante et environ 100°C. L'opération de lavage à l'eau ou étape (c) du procédé selon l'invention permet d'éliminer l'excès d'agent alcalin, éventuellement l'alcool si celui-ci a été utilisé comme solvant ainsi que tous les produits solubles provenant des contaminants et générés par le traitement alcalin.

30 Lorsque l'étape de lavage à l'eau est effectuée en une seule opération, celle-ci est généralement réalisée à l'aide d'environ 10 % d'eau à une température d'environ 100°C.

Toutefois, selon une forme de réalisation particulièrement préférée, l'étape de lavage est réalisée en deux opérations distinctes. La première consiste à traiter le milieu réactionnel obtenu après l'étape (b) avec une quantité d'eau d'environ 1 à 10 % et à une température aussi basse que possible, comprise entre 20 et 90°C. La deuxième consiste,

après décantation, à traiter à nouveau le milieu réactionnel avec une quantité d'eau comprise entre 1 et 10 % et à une température aussi élevée que possible et au moins égale à celle de la première opération.

5 Selon la première opération de lavage, la température doit de préférence être la plus basse possible de façon à minimiser les phénomènes d'hydrolyse mais suffisante pour abaisser la viscosité du milieu réactionnel huileux de l'étape (b) et garantir une vitesse de décantation suffisante.

Par contre, pour la deuxième opération de lavage, la température devra être la plus élevée possible afin d'assurer une bonne élimination de l'agent alcalin résiduel.

10 La quantité totale d'eau mise en oeuvre selon cette forme particulière de réalisation est de préférence comprise entre 5 et 15 %.

Selon une variante de cette étape de lavage en deux opérations distinctes, la deuxième opération de lavage peut être effectuée à l'aide d'une solution aqueuse faiblement acide par exemple au moyen d'acide chlorhydrique 0,1 à 1 N.

15 Après l'étape de lavage et décantation de la phase huileuse, celle-ci est alors soumise à l'étape de distillation (d) consistant en un premier temps à une distillation à pression atmosphérique et à une température d'environ 70 à 270 °C, pour éliminer le reste éventuel de solvant, puis à une pression d'environ 1350 à 650 Pa et à une température d'environ 210 à 375 °C afin d'obtenir une huile raffinée et un résidu qui représente moins de 5 % de la charge de départ.

20 Selon une variante du procédé selon l'invention, l'étape (c) de lavage à l'eau de la phase huileuse peut être suivie par au moins un traitement de ladite phase huileuse par hydrogénéation catalytique à pression élevée, par mise en contact avec un agent sulfonant et/ou par mise en contact avec du charbon actif ou une terre activée.

25 De préférence, l'agent sulfonant est choisi parmi l'acide sulfurique concentré et l'acide chlorosulfonique.

La terre activée est de préférence une terre minérale du type silico-aluminate activée par un traitement acide.

30 Dans le cas du traitement de la phase huileuse par mise en contact avec un agent sulfonant, ce traitement est de préférence suivi d'une neutralisation de la phase huileuse, par exemple par addition de l'eau du lavage de l'étape (c) et, de préférence, par addition d'ammoniaque.

L'huile raffinée ou l'huile de base obtenue par le procédé selon l'invention présente d'excellentes propriétés tant physiques que chimiques. Elle est pratiquement exempte d'odeur, de faible coloration et présente de très faibles teneurs en chlore, mais également en phosphore et silicium.

5 Les principales caractéristiques des huiles raffinées obtenues par le procédé selon l'invention sont les suivantes :

TABLEAU II

| | |
|---|--------------------|
| Teneur en chlore (mg/kg) | < 35 |
| Teneur en phosphore (mg/kg) | < 5 |
| Teneur en silicium (mg/kg) | < 5 |
| Couleur (ASTM D 1500) | < 3 |
| Odeur (mesure sensorielle) | Très faible |
| Teneur en eau (% en poids) | < 10 ⁻² |
| Sédiments (% en poids) | Absence |
| Viscosité à 40°C (mm ² /s) | < 85 |
| Indice d'acide (IA ; mgKOH/g) | < 0,05 |
| Indice de saponification (IS ; mgKOH/g) | < 0,20 |

10 Comme on peut le constater en comparant les tableaux I et II, le procédé de traitement selon l'invention est particulièrement performant quant à la réduction des principaux contaminants des huiles usagées.

15 On va maintenant donner à titre d'illustration plusieurs exemples de mise en œuvre du procédé selon l'invention, à partir d'huiles usagées dont les caractéristiques, ont été données précédemment au tableau I de la page 1 de la présente description.

EXEMPLES 1 ET 2 :

20 A partir d'huiles usagées de diverses origines industrielles on a tout d'abord procédé à une distillation dans un premier temps sous pression atmosphérique puis, après augmentation de la température, sous une pression d'environ 1350 Pa.

Cette distillation a permis d'obtenir les fractions suivantes :

TABLEAU III

| Fraction | Pression (Pa) | Température (°C) | Proportion (% en poids) |
|----------|---------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | $1,013 \times 10^5$ | 130/180 | 7,5 % (eau + essence) |
| 2 | 5300-10700 | 240/285 | 9 % (gasoil) |
| 3 | 650-2000 | 285/345 | 65 % |

Le résidu de distillation représentait environ 18,5 % et était essentiellement
5 constitué par des goudrons.

La fraction représentant 65 % présentait les caractéristiques suivantes :

TABLEAU IV

| | |
|---|------------|
| Teneur en chlore (mg/kg) | 60 |
| Teneur en phosphore (mg/kg) | 27 |
| Teneur en silicium (mg/kg) | 9 |
| Couleur (ASTM D 1500) | 6,5 |
| Odeur (mesure sensorielle) | Très forte |
| Teneur en eau (mg/kg) | < 80 |
| Sédiments (% en poids) | Absence |
| Viscosité à 40°C (mm ² /s) | 31,24 |
| Indice d'acide (IA ; mgKOH/g) | 0,26 |
| Indice de saponification (IS ; mgKOH/g) | 1,30 |

10 Une partie de la fraction de distillat représentant environ 65 % a été traitée dans les conditions données au tableau V ci-après à l'aide d'une solution aqueuse de potasse à 50 % en poids par rapport au poids de la solution, à une température de 300°C et sous une pression de 14×10^5 Pa et une autre partie de ce distillat à l'aide de l'eutectique potasse/eau
15 (86,7/13,3), à une température de 220°C et sous une pression de 10^5 Pa. Après le traitement alcalin, le milieu réactionnel a été lavé plusieurs fois avec de l'eau portée à une température d'environ 90°C afin d'éliminer l'excès d'agent alcalin et les différents produits solubles provenant du traitement alcalin.

Après séparation de la phase huileuse, celle-ci a été soumise à une distillation
20 d'abord sous pression atmosphérique puis sous un vide compris entre 650 et 1350 Pa.

On a ainsi récupéré 96 % du distillat de départ.

Les caractéristiques des huiles raffinées obtenues sont également données dans le tableau V. Comme on peut le constater ces deux procédés par traitement alcalin conduisent à une huile raffinée présentant des caractéristiques identiques quant à la 5 diminution des teneurs en phosphore, silicium et chlore.

Il convient toutefois de noter que la potasse pure à mettre en œuvre pour atteindre le résultat est de 7,2 % soit environ 45 fois la stoechiométrie (IA + IS) si l'on utilise une solution aqueuse de potasse de 50 % et de 0,47 % soit environ trois fois la stoechiométrie si l'on utilise l'eutectique potasse/eau.

10 Il importe par ailleurs de remarquer que dans ce dernier cas, la température de traitement est beaucoup plus basse puisqu'elle est de 220°C au lieu de 300°C.

On peut donc en déduire une plus grande réactivité de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3).

15

TABLEAU V

| EXEM- PLES | CONDITIONS REACTIONNELLES | | | | RESULTATS (mg/kg) | | |
|---------------|---------------------------|-------------|-------------------|------|-------------------|-----|----|
| | TEMP. °C | TEMPS mn | TITRE Sol. Aq. | KOH | P | Si | Cl |
| 1 | 300 | 30 | 50 | 7,2 | 1 | < 1 | 16 |
| 2 | 220 | 30 | 86,7 | 0,47 | 1 | < 1 | 16 |

EXEMPLES 3 A 11 :

20

En suivant le même mode opératoire du procédé tel que décrit aux exemples précédents et à partir du même distillat, on a mis en œuvre l'étape (b) du traitement alcalin du procédé selon l'invention à des températures variant entre 175 et 300°C pendant une durée de 10 à 60 minutes avec du n-octanol dans les conditions indiquées au tableau VI

25 ci-après.

La quantité d'agent alcalin utilisée a été dans tous les cas au moins égale à deux fois la stoechiométrie (IA + IS) et tous les essais selon ces exemples ont été effectués sous pression atmosphérique à l'exception des exemples 10 et 11 qui ont été réalisés sous une pression de 10×10^5 Pa.

5 Il résulte du tableau VI qu'à température égale, la potasse conduit à des résultats plus satisfaisants en ce qui concerne la diminution en phosphore, silicium et chlore.

TABLEAU VI

| EX. | TEMPERATURE °C | TEMPS mn | ALCOOL | | AGENT ALCALIN | | RESULTATS (mg/kg) | | |
|-----|----------------|----------|-------------------------------------|---------|---------------|------|-------------------|-----|----|
| | | | Type | % Masse | NaOH pure | KOH | P | Si | Cl |
| 3 | 175 | 10 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 4,4 | - | 0,49 | 5 | 2 | 32 |
| 4 | 200 | 60 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 3,24 | - | 0,36 | 3 | < 1 | 10 |
| 5 | 200 | 60 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 7,1 | - | 0,79 | 1 | < 1 | 8 |
| 6 | 200 | 60 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 19,3 | - | 2,14 | 1 | < 1 | 3 |
| 7 | 200 | 60 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 3,24 | 0,36 | - | 2 | < 1 | 18 |
| 8 | 200 | 60 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 7,1 | 0,79 | - | 2 | < 1 | 14 |
| 9 | 200 | 60 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 19,3 | 2,14 | - | 1 | < 1 | 12 |
| 10 | 250 | 30 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 7,7 | - | 1,29 | 1 | < 1 | 20 |
| 11 | 300 | 60 | n-C ₈ H ₁₇ OH | 7,2 | - | 0,79 | 1 | 1 | 5 |

10

EXEMPLE 12 :

A partir d'huiles usagées de diverses origines on a obtenu, après distillation selon la technique des exemples précédents, un distillat présentant les caractéristiques suivantes :

15

20

| | |
|---|-------|
| Teneur en chlore (mg/Kg) | 72,00 |
| Teneur en phosphore (mg/Kg) | 18,00 |
| Teneur en silicium (mg/Kg) | 23,00 |
| Couleur (ASTM D 1500) | 7,00 |
| Indice d'acide (IA ; mg KOH/g) | 0,49 |
| Indice de saponification (IS ; mgKOH/g) | 2,90 |

Une moitié du distillat a été traitée par 2,5 % de potasse à 85 % (soit 2 % de potasse sèche) et l'autre moitié a été traitée par 4,71 % de potasse à 85 % (soit 4 % de potasse sèche). Les traitements ont été effectués à une température de 250°C pendant 30 minutes environ.

5 La première moitié résultant du traitement par 2 % de potasse sèche a été divisée en deux parties égales.

La première a été soumise à un seul lavage à l'aide de 10 % d'eau à 100°C, et la seconde aux deux opérations de lavage suivantes :

10 (i) un premier lavage à l'aide de 5 % d'eau à 65°C et après décantation à
(ii) un deuxième lavage à l'aide de 5 % d'eau à 100°C.

De même, la deuxième moitié résultant du traitement par 4 % de potasse sèche a été divisée en deux parties égales.

La première a été soumise à un seul lavage à l'aide de 10 % d'eau à 100°C, et la seconde aux deux opérations de lavage suivantes :

15 (i) un premier lavage à l'aide de 5 % d'eau à 65°C et après décantation à
(ii) un deuxième lavage à l'aide de 5 % d'eau à 100°C.

Après décantation, les quatre résidus huileux obtenus ont été soumis à une distillation fractionnée sous une pression de 1.300 Pa en vue d'obtenir pour chacun d'entre eux les quatre fractions suivantes (températures corrigées ramenées à 1 Atm.) :

20 Fraction I : 264 - 370°C

Fraction II : 370 - 441°C

Fraction III : 441 - 475°C

Fraction IV : 475 - 558°C

Les couleurs des différentes fractions obtenues ont alors été mesurées selon la 25 méthode ASTM D 1500 et les résultats sont rassemblés dans le tableau VII suivant.

TABLEAU VII

| KOH sèche | | 2 % | | | | 4 % | | | |
|-----------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|-------|-----|
| Fractions | | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| Lavage | 1 opération | 2,5 | 1,5 | < 2,5 | < 3,5 | 1,5 | < 3 | < 4 | < 6 |
| | H ₂ O 2 opérations | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | < 3,5 | < 1 | < 1 | < 1,5 | 3,5 |

Comme on peut le constater, le lavage en deux opérations permet de conduire à 5 des huiles ayant une couleur nettement améliorée ce qui constitue un résultat particulièrement inattendu.

On a par ailleurs constaté qu'en vue d'optimiser les rendements en produits huileux avant l'étape de distillation, il convenait d'utiliser dans le procédé de lavage en deux opérations, une quantité d'eau lors du premier lavage, supérieure ou égale à 2 % mais 10 inférieure ou égale à 10 % et de préférence comprise entre environ 4 à 6 % en vue d'obtenir des rendements de l'ordre de 90 à 98 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé de raffinage d'huiles usagées, caractérisé par le fait qu'il comprend
5 les étapes consistant :
 - a) à procéder à une distillation desdites huiles usagées,
 - b) à traiter le distillat résultant avec un agent alcalin et en présence d'un solvant choisi parmi l'eau, un monoalcool, un polyalcool et un mélange de ces alcools, ledit agent alcalin étant présent en une proportion, en pourcentage en poids par rapport au poids
10 du distillat, égale au produit $F \times (IA+IS)$, F étant un facteur multiplicateur compris entre 2 et 50, IA et IS étant respectivement l'indice d'acide et l'indice de saponification dudit distillat, ledit traitement étant effectué à une température d'environ 80 à 330°C pendant un temps d'environ 2 à 200 mn,
 - c) à laver à l'eau le milieu réactionnel puis à laisser décanter pour récupérer
15 la phase huileuse, et
 - d) à procéder à la distillation de ladite phase huileuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'étape (a) de distillation des huiles usagées est effectuée sous pression atmosphérique et à une température d'environ 130 à 180°C, puis sous une pression d'environ 12000 à 650 Pa et à
20 une température d'environ 240 à 345°C.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent alcalin est soit la soude soit la potasse.
4. Procédé l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent alcalin est la potasse.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que lorsque ledit solvant est de l'eau, la concentration en agent alcalin est comprise entre 50 et 96 % en poids par rapport au poids de la solution aqueuse.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent alcalin est sous la forme de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que lorsque ledit solvant est choisi parmi un monoalcool et un polyalcool ou un mélange de ceux-ci, la solution alcoolique d'agent alcalin utilisée est telle que le rapport molaire dudit monoalcool ou polyalcool audit agent alcalin est compris entre 2 et 20.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le rapport molaire dudit monoalcool ou polyalcool audit agent alcalin est compris entre 2,5 et 5.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, 7 et 8, caractérisé par le fait que ledit monoalcool ou polyalcool a de 2 à 8 atomes de carbone.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'étape (c) de lavage à l'eau du milieu réactionnel est effectuée à l'aide de 1 à 15 % d'eau à une température comprise entre la température ambiante et environ 100°C.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'étape (c) de lavage à l'eau du milieu réactionnel est effectuée en deux opérations distinctes, la première consistant à traiter ledit milieu avec une quantité d'eau d'environ 1 à 10 % et à une température comprise entre 20 et 90°C et la deuxième consistant, après décantation, à traiter le milieu résultant avec une quantité d'eau comprise entre 1 et 10 % et à une température élevée.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la deuxième opération de lavage est effectuée à l'aide d'une solution aqueuse faiblement acide.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que l'étape (d) de distillation est effectuée en un premier temps sous pression atmosphérique et à une température d'environ 70 à 270 °C, puis sous une pression d'environ 1350 à 650 Pa et à une température d'environ 210 à 375 °C.

25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que la phase huileuse résultant de l'étape (c) de lavage est en outre suivie par au moins un traitement par hydrogénéation catalytique à pression élevée, et/ou par mise en contact avec un agent sulfonant ou avec du charbon actif ou une terre activée.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que ledit agent sulfonant est choisi parmi l'acide sulfurique concentré et l'acide chlorosulfonique.

30 16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que ladite terre activée est un silico-aluminate activé par traitement acide.

17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le traitement de la phase huileuse par mise en contact avec un agent sulfonant est suivi d'une neutralisation de la phase huileuse.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ladite neutralisation de la phase huileuse est réalisée par addition d'ammoniaque.

19. Huile raffinée obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente les caractéristiques suivantes :

- teneur en chlore (mg/kg) < 35
- 10 - teneur en phosphore (mg/kg) < 5
- teneur en silicium (mg/kg) < 5
- couleur (ASTM D 1500) < 3
- odeur (mesure sensorielle) très faible
- teneur en eau (% en poids) $< 10^{-2}$
- 15 - sédiments (% en poids) absence
- viscosité à 40°C (mm²/s) < 85
- indice d'acide (IA ; mgKOH/g) < 0,05
- indice de saponification (IS ; mgKOH/g) < 0,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 96/00974A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10M175/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| Y | FR,A,2 552 098 (BUSS AG) 22 March 1985 see page 4, line 26 - page 5, line 4 see page 6, line 11 - line 21; claims 1-4,6 see page 9; example 10 --- | 1,3,5, 14,15,19 |
| Y | FR,A,2 302 335 (ADOLF SCHMIDS ERBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 24 September 1976 see page 21; table 14 see claims 5,7-9 --- | 1,3,5, 14,15,19 |
| A | DE,A,15 94 531 (ÖSTERREICHISCHE MINERALÖLVERWALTUNG AG) 23 July 1970 see page 3, line 7 - line 15; claims 1,2,9,10,13 see page 9 --- | 1,5,14, 15,19 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

3

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

21 October 1996

31.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00974

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | US,A,3 625 881 (J.M. CHAMBERS) 7 December 1971 see column 4, line 26 - line 38; claim 11 see column 7, line 50 - line 52 --- | 1,3-5 |
| A | FR,A,2 152 821 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 27 April 1973 see claims 1,6,7 --- | 1,3,4, 7-9 |
| A | EP,A,0 099 951 (ONTARIO HYDRO) 8 February 1984 see page 11, line 25 - page 12, line 10; claims 1,3,4,19,21 --- | 10,11 |
| A | WO,A,93 23506 (MOHAWK OIL CO.) 25 November 1993 see page 7, line 22 - line 24 --- | |
| A | GB,A,1 041 703 (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 7 September 1966 see claims 1,3 ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 96/00974

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----------|------------------|
| FR-A-2552098 | 22-03-85 | CH-A- | 657867 | 30-09-86 |
| | | AU-B- | 571266 | 14-04-88 |
| | | AU-A- | 3304884 | 28-03-85 |
| | | DE-A- | 3433336 | 28-03-85 |
| | | JP-A- | 60092390 | 23-05-85 |
| | | SE-A- | 8404696 | 22-03-85 |
| FR-A-2302335 | 24-09-76 | DE-A- | 2508713 | 09-09-76 |
| | | GB-A- | 1526334 | 27-09-78 |
| | | JP-A- | 51111209 | 01-10-76 |
| | | US-A- | 4097369 | 27-06-78 |
| DE-A-1594531 | 23-07-70 | AT-A- | 262479 | |
| | | FR-A- | 1471607 | 24-05-67 |
| | | GB-A- | 1153077 | 21-05-69 |
| US-A-3625881 | 07-12-71 | NONE | | |
| FR-A-2152821 | 27-04-73 | CA-A- | 1000260 | 23-11-76 |
| | | DE-A- | 2244175 | 15-03-73 |
| | | GB-A- | 1399925 | 02-07-75 |
| | | US-A- | 3793184 | 19-02-74 |
| EP-A-99951 | 08-02-84 | CA-A- | 1181771 | 29-01-85 |
| | | JP-A- | 59020179 | 01-02-84 |
| WO-A-9323506 | 25-11-93 | CA-A- | 2068905 | 20-11-93 |
| | | DE-T- | 600055 | 24-08-95 |
| | | EP-A- | 0600055 | 08-06-94 |
| | | JP-T- | 6509604 | 27-10-94 |
| GB-A-1041703 | | CH-A- | 444999 | |
| | | DE-A- | 1470599 | 19-02-70 |
| | | FR-A- | 1412175 | 22-12-65 |
| | | NL-A- | 6412357 | 26-04-65 |
| | | US-A- | 3304255 | 14-02-67 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
PCT/FR 96/00974

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10M175/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C10M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| Y | FR,A,2 552 098 (BUSS AG) 22 Mars 1985 voir page 4, ligne 26 - page 5, ligne 4 voir page 6, ligne 11 - ligne 21; revendications 1-4,6 voir page 9; exemple 10 --- | 1,3,5, 14,15,19 |
| Y | FR,A,2 302 335 (ADOLF SCHMIDS ERBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 24 Septembre 1976 voir page 21; tableau 14 voir revendications 5,7-9 --- | 1,3,5, 14,15,19 |
| A | DE,A,15 94 531 (ÖSTERREICHISCHE MINERALÖLVERWALTUNG AG) 23 Juillet 1970 voir page 3, ligne 7 - ligne 15; revendications 1,2,9,10,13 voir page 9 --- | 1,5,14, 15,19 |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *'&' document qui fait partie de la même famille de brevets

3

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21 Octobre 1996

31.10.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hilgenga, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

| | |
|----|----------------------|
| De | 1e Internationale No |
| | PCT/FR 96/00974 |

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | no. des revendications visées |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | |
| A | US,A,3 625 881 (J.M. CHAMBERS) 7 Décembre 1971 voir colonne 4, ligne 26 - ligne 38; revendication 11 voir colonne 7, ligne 50 - ligne 52 --- | 1,3-5 |
| A | FR,A,2 152 821 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 27 Avril 1973 voir revendications 1,6,7 --- | 1,3,4, 7-9 |
| A | EP,A,0 099 951 (ONTARIO HYDRO) 8 Février 1984 voir page 11, ligne 25 - page 12, ligne 10; revendications 1,3,4,19,21 --- | 10,11 |
| A | WO,A,93 23506 (MOHAWK OIL CO.) 25 Novembre 1993 voir page 7, ligne 22 - ligne 24 --- | |
| A | GB,A,1 041 703 (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 7 Septembre 1966 voir revendications 1,3 ---- | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de recherche internationale No

PCT/FR 96/00974

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|--|
| FR-A-2552098 | 22-03-85 | CH-A- 657867 AU-B- 571266 AU-A- 3304884 DE-A- 3433336 JP-A- 60092390 SE-A- 8404696 | 30-09-86 14-04-88 28-03-85 28-03-85 23-05-85 22-03-85 |
| FR-A-2302335 | 24-09-76 | DE-A- 2508713 GB-A- 1526334 JP-A- 51111209 US-A- 4097369 | 09-09-76 27-09-78 01-10-76 27-06-78 |
| DE-A-1594531 | 23-07-70 | AT-A- 262479 FR-A- 1471607 GB-A- 1153077 | 24-05-67 21-05-69 |
| US-A-3625881 | 07-12-71 | AUCUN | |
| FR-A-2152821 | 27-04-73 | CA-A- 1000260 DE-A- 2244175 GB-A- 1399925 US-A- 3793184 | 23-11-76 15-03-73 02-07-75 19-02-74 |
| EP-A-99951 | 08-02-84 | CA-A- 1181771 JP-A- 59020179 | 29-01-85 01-02-84 |
| WO-A-9323506 | 25-11-93 | CA-A- 2068905 DE-T- 600055 EP-A- 0600055 JP-T- 6509604 | 20-11-93 24-08-95 08-06-94 27-10-94 |
| GB-A-1041703 | | CH-A- 444999 DE-A- 1470599 FR-A- 1412175 NL-A- 6412357 US-A- 3304255 | 19-02-70 22-12-65 26-04-65 14-02-67 |